

**DERWENT-ACC-NO:** 2004-528060**DERWENT-WEEK:** 200580*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Thixotropy curable composition used as sealing material, contains specific urethane prepolymer, cross-linkable silyl group-containing polyacryl and/or methacrylic type resin and organic group coupled ureylene group-containing particle

**INVENTOR:** MORITA E; SATO K**PATENT-ASSIGNEE:** AUTO KAGAKU KOGYO KK[AUTON]**PRIORITY-DATA:** 2002JP-354168 (December 5, 2002)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2004182934 A	July 2, 2004	JA
JP 3725121 B2	December 7, 2005	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2004182934A	N/A	2002JP-354168	December 5, 2002
JP 3725121B2	Previous Publ	2002JP-354168	December 5, 2002

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C09K3/10 20060101
CIPS	C08K9/06 20060101
CIPS	C08L33/06 20060101
CIPS	C08L75/04 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2004182934 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A thixotropy curable composition contains isocyanate group-containing urethane prepolymer, cross-linkable silyl group-containing polyacryl and/or methacrylic type resin and organic group coupled ureylene group-containing inorganic particle having a substituent.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for sealing material composition which contains the curable composition.

USE - Used as sealing material composition (claimed), adhesive agent for construction, building outer wall joints, material for civil engineering joints and motor vehicle joints, coating material and waterproof material.

ADVANTAGE - The thixotropy curable composition has excellent weather resistance, improved shelf life and workability. The sealing material having high efficiency is provided.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

POLYMERS

Preferred Resin: The cross-linkable silyl group-containing polyacryl and/or methacrylic type resin is obtained by reacting polyacryl and/or methacryl type polyol and cross-linkable silyl group-containing organic isocyanate compound and/or organic mono isocyanate.

## ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Compounds: The organic group coupled ureylene group-containing inorganic particle is of formula (1).

R1 = monovalent organic group;

R2 = divalent organic group;

R3, R4 = H or substituent, R3, R4 are not substituents simultaneously, R1-R4 are groups which do not react with polymer (A) and/or resin (B);

Z' = inorganic material particle; and

Y = group linking Z and R2 or ureylene group.

The cross-linkable silyl group-containing compound of formula (2) is obtained by reacting primary and/or secondary amino group-containing organic compound and cross-linkable silyl group-containing organic isocyanate compound or mono isocyanate compound of formula: R8-NCO.

R5 = H, phenyl or benzyl group;

R6 = 2-6C divalent aliphatic hydrocarbon;

R7 = 2-10C divalent aliphatic hydrocarbon;

R = 1-20C aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon

or araliphatic hydrocarbon;

X = monovalent hydrolyzable group;

R8 = 4-24C (halo substituted) aliphatic hydrocarbon group, (halo substituted) aromatic hydrocarbon group or (halo substituted) alicyclic hydrocarbon group;

p = 0 or 1; and

a = 0, 1 or 2.

The organic compound and the cross-linkable silyl group-containing compound are reacted through organic polyisocyanate. Alternately, the cross-linkable silyl group-containing compound is reaction product of primary and/or secondary amino group-containing organic compound of formula (4) and cross-linkable silyl group-containing organic mono isocyanate compound of formula (5).

R9 = 2-24C (halo substituted) aliphatic hydrocarbon group, (halo substituted) aromatic hydrocarbon group or (halo substituted) alicyclic hydrocarbon group, oxygen-containing aliphatic hydrocarbon group or tert-nitrogen containing aliphatic hydrocarbon group;

R10 = H, 2-24C aliphatic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or alicyclic hydrocarbon group, oxygen-containing aliphatic hydrocarbon group or tert-nitrogen containing aliphatic hydrocarbon group;

R11 = 2-6C divalent aliphatic hydrocarbon group;

R,X,a = same as defined above; and

q = 0 or 1.

Preferred Composition: The curable composition further

contains additive chosen from plasticizer, weather proofing stabilizer, cross-linking catalyst, filler, coupling agent, storage stability improvement agent, coloring agent and/or delustering agent.

## INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Particle: The inorganic particle is silicon dioxide particle.

Isocyanate group-containing urethane prepolymer (A) with viscosity of 25000 mPa.s at 25 degrees C was synthesized using Excenol-3021 (TM) (polyoxypropylene diol), MN-4000 (TM), toluene, xylylene diisocyanate and dibutyl tin dilaurate. The obtained prepolymer (in g) (600), Irganox 1010 (TM) (pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)) (5), ADEKASTAB LA-63P (TM) (hindered amine type antioxidant of formula (A)) (3), calcium carbonate (300), toluene sulfonyl isocyanate (3) and Aerosil 200 (TM) (hydrophilic colloidal silica with Brunauer Emmett Teller specific surface area of 200 m<sup>2</sup>/g) (67.6) were stir-mixed. Hydrocarbon group coupled ureylene group and cross-linkable silyl group-containing compound (25.5) and dibutyl tin diacetyl acetonato (1.5) were added to the mixture and stir-mixed at 60 degrees C for 2 hours. Trimethoxy silyl group-containing poly (meth)acrylic type resin (300) was added to the obtained mixture and a sealing material composition was produced. The sealing material composition had excellent weather resistance measured according to JIS K6266:1996 and favorable tack-free time measured according to JIS A 1439:1997. The cured material obtained using the composition had favorable tension adhesivity measured according to JIS A 1439:1997.

**TITLE-TERMS:** THIXOTROPIC CURE COMPOSITION SEAL  
 MATERIAL CONTAIN SPECIFIC URETHANE  
 PREPOLYMER CROSS LINK Silyl GROUP  
 METHACRYLIC TYPE RESIN ORGANIC COUPLE  
 UREYLENE PARTICLE

**DERWENT-CLASS:** A14 A25 E11 G02 G03

**CPI-CODES:** A05-G01E; A08-M06; A10-E22A; A12-R08;  
 E05-E; E05-E01; E05-E02; E31-P05B;  
 E34-B02; E34-C02; E34-D01; E34-D03;  
 E35-K02; G04-B02;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
 Fragmentation Code A422 A910 A923  
 A960 B414 B514 B711 B713 B720 B743  
 B744 B796 B798 B831 B832 B833 G001  
 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014  
 G015 G016 G019 G020 G021 G022 G029  
 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112  
 G113 G221 G299 G553 G563 H401 H481  
 H581 H600 H681 H682 H683 K0 L4 L432  
 L499 L610 L640 M121 M122 M123 M124  
 M125 M126 M129 M137 M139 M143 M149  
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
 M231 M232 M233 M240 M250 M272 M273  
 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
 M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332  
 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M362  
 M373 M383 M391 M411 M414 M415 M416  
 M417 M510 M520 M530 M531 M532 M533  
 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M730  
 M782 Q130 Q332 Q334 Q619 R023 R024  
 R043 Markush Compounds 013454201

Chemical Indexing M3 \*02\*  
 Fragmentation Code A220 A940 C101  
 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805  
 C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334

Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
Specific Compounds R01502 Registry  
Numbers 89837

Chemical Indexing M3 \*03\*  
Fragmentation Code A212 A940 C101  
C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805  
C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
Specific Compounds R01509 Registry  
Numbers 99998

Chemical Indexing M3 \*04\*  
Fragmentation Code A212 A940 C106  
C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805  
C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
Specific Compounds R01359 Registry  
Numbers 99994

Chemical Indexing M3 \*05\*  
Fragmentation Code A220 A940 B114  
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803  
C804 C805 C807 M411 M730 M782 Q130  
Q332 Q334 Q619 R023 R024 R032 R036  
R043 Specific Compounds R01550  
Registry Numbers 129353

Chemical Indexing M3 \*06\*  
Fragmentation Code A220 A940 B114  
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803  
C804 C805 C807 M411 M730 M782 Q130  
Q332 Q334 Q619 R023 R024 R032 R036  
R043 Specific Compounds RA0PFS  
Registry Numbers 89849

Chemical Indexing M3 \*07\*  
Fragmentation Code A220 A940 C106  
C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805

C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
 Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
 Specific Compounds R01278 R05243  
 Registry Numbers 89827

Chemical Indexing M3 \*08\*  
 Fragmentation Code A422 A940 C108  
 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
 C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
 Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
 Specific Compounds R01966 Registry  
 Numbers 132811 132812 132813 155480  
 686

Chemical Indexing M3 \*09\*  
 Fragmentation Code A313 A940 C108  
 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
 C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
 Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
 Specific Compounds R01544 Registry  
 Numbers 130157 205530 92

Chemical Indexing M3 \*10\*  
 Fragmentation Code B114 B702 B720  
 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805  
 C807 M411 M730 M782 Q130 Q332 Q334  
 Q619 R023 R024 R032 R036 R043  
 Specific Compounds R01694 Registry  
 Numbers 107016

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-  
 NUMBERS:**

; 1278U ; 1278S ;  
 1359U ; 1359S ; 1502U ;  
 1502S ; 1509U ; 1509S ;  
 1544U ; 1544S ; 1550U ;  
 1550S ; 1694U ; 1694S ;  
 1966U ; 1966S



**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:**

Polymer Index [1.1]  
2004 ; G1923 G1854  
G1843 D01 D11 D10 D19  
D18 D31 D50 D76 D90 F58  
F73; H0259; H0011\*R;  
K9449; L9999 L2824;  
P1058\*R P1592 P0964  
H0260 F34 F77 H0044  
H0011 D01; L9999 L2620  
L2506; L9999 L2528  
L2506; P8015 P0975  
P0964 D01 D10 D11 D50  
D83 F34;

Polymer Index [1.2]  
2004 ; ND01; K9745\*R;  
Q9999 Q9007; Q9999  
Q9234 Q9212; Q9999  
Q9303 Q9212; Q9999  
Q6826\*R; Q9999 Q6893  
Q6826; Q9999 Q7023  
Q6995; Q9999 Q7114\*R;  
B9999 B3509 B3485  
B3372;

Polymer Index [1.3]  
2004 ; D00 F20 O\* 6A Si  
4A R01694 107016; A999  
A726 A691; S9999 S1514  
S1456;

Polymer Index [1.4]  
2004 ; A999 A384;

Polymer Index [1.5]  
2004 ; A999 A486\*R;

Polymer Index [1.6]  
2004 ; A999 A237;

Polymer Index [1.7]  
2004 ; A999 A077\*R;

Polymer Index [1.8]  
2004 ; A999 A033;

Polymer Index [2.1]  
2004 ; G0339\*R G0260  
G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D63 F41 F89;  
L9999 L2391; K9449;  
H0000; H0011\*R; M9999  
M2777; M9999 M2824;  
L9999 L2777; L9999  
L2824; P0088;

Polymer Index [2.2]  
2004 ; ND01; K9745\*R;  
Q9999 Q9007; Q9999  
Q9234 Q9212; Q9999  
Q9303 Q9212; Q9999  
Q6826\*R; Q9999 Q6893  
Q6826; Q9999 Q7023  
Q6995; Q9999 Q7114\*R;  
B9999 B3509 B3485  
B3372;

Polymer Index [2.3]  
2004 ; B9999 B4988\*R  
B4977 B4740;

Polymer Index [2.4]  
2004 ; Si 4A; H0157;

Polymer Index [2.5]  
2004 ; D00 F20 O\* 6A Si  
4A R01694 107016; A999  
A726 A691; S9999 S1514  
S1456;

Polymer Index [2.6]  
2004 ; A999 A384;

Polymer Index [2.7]  
2004 ; A999 A486\*R;

Polymer Index [2.8]  
2004 ; A999 A237;

Polymer Index [2.9]  
2004 ; A999 A077\*R;

Polymer Index [2.10]  
2004 ; A999 A033;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-194436

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182934

(P2004-182934A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08L 75/04</b>	C08L 75/04	4H017
<b>C08K 9/06</b>	C08K 9/06	4J002
<b>C08L 33/06</b>	C08L 33/06	
<b>C09K 3/10</b>	C09K 3/10 G	
	C09K 3/10 Q	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-354168 (P2002-354168)	(71) 出願人	000103541
(22) 出願日	平成14年12月5日 (2002.12.5)		オート化学工業株式会社
			東京都港区西新橋2丁目23番1号
		(74) 代理人	100092314
			弁理士 岡▲崎▼ 秀雄
		(72) 発明者	佐藤 幸治
			茨城県新治郡千代田町上稲吉2044番地
			6号 オート化学工業株式会社技術研究所
			内
		(72) 発明者	森田 栄一
			茨城県新治郡千代田町上稲吉2044番地
			6号 オート化学工業株式会社技術研究所
			内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 揺変性硬化性組成物及びシーリング材組成物

## (57) 【要約】

【課題】 少量の配合で極性の大きな硬化性樹脂や有機溶剤など或いは更に触媒を使用して十分に安定した揺変性を付与することができ、また、特に耐候性や引張接着性が良好で、貯蔵安定性、作業性にも優れた揺変性硬化性組成物及びシーリング材組成物を提供する。

【解決手段】 イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (A) と、架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂 (B) と、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子 (C) とを含有する揺変性硬化性組成物及びシーリング材組成物である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

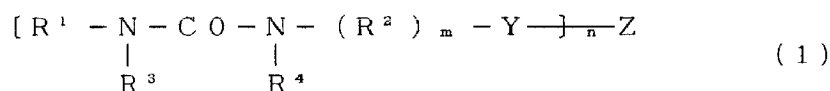
## 【請求項 1】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）と、架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（Ｂ）と、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）とを含有すること、を特徴とする揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 2】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）が、下記一般式（１）で表わされる無機系物質粒子である、請求項 1 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【化 1】



（式中、 $\text{R}^1$  は 1 価の有機基、 $\text{R}^2$  は 2 価の有機基、 $\text{R}^3$  は水素原子又は置換基、 $\text{R}^4$  は水素原子又は置換基、 $\text{Z}$  は無機系物質粒子、 $\text{Y}$  は無機系物質粒子  $\text{Z}$  と有機基  $\text{R}^2$  又はウレイレン基とを連結する基、 $m$  は 0 又は 1 の整数、 $n$  は 1 以上の整数をそれぞれ示す。但し、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  は同時に置換基であることはなく、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）或いは前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（Ｂ）とは貯蔵中に反応しない基である。）

## 【請求項 3】

前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（Ｂ）が、ポリアクリル及び／又はメタクリル系ポリオールと、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物とを反応させて得られる樹脂である、請求項 1 又は 2 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（Ｂ）が、ポリアクリル及び／又はメタクリル系ポリオールと、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物と、有機モノイソシアネートとを反応させて得られる樹脂である、請求項 1 又は 2 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 5】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）が、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と、架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子との反応生成物である、請求項 1 又は 2 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 6】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、有機モノイソシアネートとの反応生成物である、請求項 5 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 7】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基含有有機化合物と、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物との反応生成物である、請求項 5 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 8】

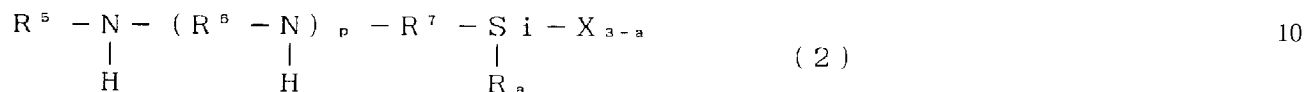
前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、第 1 級

及び／又は第２級アミノ基含有有機化合物とを、有機ポリイソシアネートを介して反応させた生成物である、請求項５に記載の揺変性硬化性組成物。

【請求項９】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、一般式（２）で表わされる第１級及び／又は第２級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、一般式（３）で表わされる有機モノイソシアネートとの反応生成物である、請求項５に記載の揺変性硬化性組成物。

【化２】



10

（式中、 $\text{R}^5$  は水素原子、フェニル基、ベンジル基から選ばれる基、 $\text{R}^6$  は炭素数２～６の２価の脂肪族炭化水素基、 $\text{R}^7$  は炭素数２～１０の２価の脂肪族炭化水素基、 $\text{R}$  は炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる１価の基、 $\text{X}$  は１価の加水分解性基、 $a$  は０、１又は２の整数、 $p$  は０又は１の整数をそれぞれ示す。）

20

【化３】



（式中、 $\text{R}^8$  は炭素数４～２４の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基から選ばれる１価の基を示す。）

30

【請求項１０】

前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、一般式（４）で表わされる第１級又は第２級アミノ基含有有機化合物と、一般式（５）で表わされる架橋性シリル基含有有機モノイソシアネート化合物との反応生成物である、請求項５に記載の揺変性硬化性組成物。

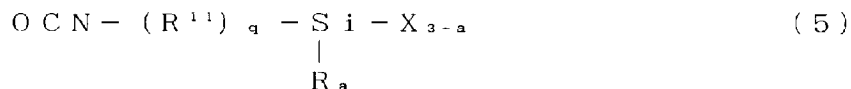
## 【化 4】



(式中、 $\text{R}^9$  は炭素数 2 ～ 24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第 3 級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基、 $\text{R}^{10}$  は水素原子、又は炭素数 2 ～ 24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第 3 級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基をそれぞれ示す。)

10

## 【化 5】



(式中、 $\text{R}^{11}$  は炭素数 2 ～ 6 の 2 価の脂肪族炭化水素基、 $\text{R}$  は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基、 $\text{X}$  は 1 価の加水分解性基、 $a$  は 0、1 又は 2 の整数、 $q$  は 0 又は 1 の整数をそれぞれ示す。)

30

## 【請求項 1 1】

前記架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子が二酸化ケイ素粒子である、請求項 5 に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 1 2】

添加剤を更に含有する、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の揺変性硬化性組成物。

## 【請求項 1 3】

前記添加剤が、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤、保存安定性改良剤、着色剤及びつや消し剤からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である、請求項 1 2 に記載の揺変性硬化性組成物。

40

## 【請求項 1 4】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (A) と、架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂 (B) と、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子 (C) とを含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、大気中などの水分により硬化してゴム状弾性体となる、特に耐候性に優れた揺変性の硬化性組成物及びシーリング材組成物に関する。

## 【0002】

50

## 【従来の技術】

従来から、建築物用、土木用、自動車用などの防水シーリング材、接着剤、塗料などの硬化性組成物に使用される湿気硬化型の樹脂成分として、ポリウレタン樹脂が、作業性や接着性などに優れている点から、広く使用されている。

従来のシーリング材組成物は、例えば、水酸基含有ビニル重合体とポリイソシアネートとの反応物を成分としている（例えば、特許文献1及び2参照。）。

## 【0003】

しかし、近年、建築物、土木、自動車などの分野においては長期に渡って性能を維持する、いわゆる超長寿命化のニーズが高まり、これらに使用されるシーリング材、接着剤、塗料などに対しても、接着性や、耐水性、耐候性などの耐久性のさらなる向上が求められている。ポリウレタン樹脂は、硬化後のモジュラスが適度で伸びが大きくゴム弾性が良好で、接着性や耐水性に優れ、製造し易く、比較的安価であるという利点を有するものの、耐候性が劣るという欠点を有する。この耐候性を改善する方法として、特定の水酸基含有ビニル重合体とポリイソシアネートの反応物を成分とするシーリング材組成物或いは特定の水酸基含有アクリル重合体とこの水酸基含有アクリル重合体以外のポリオール及びポリイソシアネートから得られるアクリルウレタンプレポリマーを含む一液湿気硬化性ウレタン樹脂組成物が提案されているが（例えば特許文献1及び2参照。）、これらの方法により耐候性は改善されるが、粘度が高く作業性が悪い、硬化物が脆く伸びの小さなゴム弾性に劣っているものであるなどの欠点を有しており、特にシーリング材として利用することが困難である。

また、建築物用、土木用、自動車用などの防水シーリング材、接着剤、塗料などの樹脂成分には、作業性や接着性などに優れている点から、変成シリコン樹脂やイソシアネート基含有プレポリマーなども広く使用されており、用途によっては揺変性を付与することが必要である場合が多い。

例えば、接着剤においては重いタイルなどを建築物壁面に接着するときずり落ちないように、また、塗膜防水塗料や塗り床材においては垂直壁面や立上がり面に厚塗りしたとき垂れないように、パテ材においてはヘラ切れ性が良く、そしてシーリング材においても建築物などの幅広の垂直目地や天井目地に塗布施工したとき垂れないように（スランプしない）という、作業性を維持しながら、揺変性をより強めた材料、さらには作業時間短縮のため硬化速度を速めた材料が要求されてきている。

塗料、接着剤、シーリング材などに揺変性を付与する方法として、一般に、硬化性樹脂にコロイド状シリカや脂肪酸処理炭酸カルシウムなどを配合することが行われている。

## 【0004】

しかし、前記従来公知の技術には次のような種々の問題点がある。

すなわち、硬化性樹脂に十分な揺変性を付与するためには、脂肪酸処理炭酸カルシウムの場合、その使用量が多く必要であり、そのため処方自由度が小さくなる、湿気硬化型の硬化性樹脂に配合する場合、含水分により貯蔵安定性が悪化する、また設備が大がかりになるなどの問題がある。また、コロイド状シリカの場合には、その使用量が少なく済むという利点があるものの、極性の大きな硬化性樹脂や有機溶剤などを使用したり、硬化を促進させるため触媒を添加したりすると、極性の大きな硬化性樹脂や有機溶剤など或いは触媒がコロイド状シリカ表面の-SiOH基と相互作用を起こし、揺変性を付与する構造を破壊するためと推測されるが、揺変性が消失し流動化を起こしてタレやスランプを発生してしまい、極性の大きな硬化性樹脂や有機溶剤など或いは触媒を使用できなくなり、組成が制限されてしまうという問題がある。

これらの欠点を改善するため、親水性のコロイド状シリカにジメチルジクロロシランなどを反応させて疎水化する方法や、ポリウレタン樹脂に疎水性コロイド状シリカ及びアミノシランカップリング剤とポリイソシアネートとの反応物を併用する方法（特許文献3参照。）などが提案されているが、未だ効果が不十分であり、極性の大きな硬化性樹脂や触媒を使用した組成でタレを防止するためにはそれらの使用量を多くする必要があり、その結果として粘度が増大し作業性が悪化するという問題が依然として存在している。



【0005】

【特許文献1】

特開2001-348560号公報

【特許文献2】

特開2002-226544号公報

【特許文献3】

特開昭64-14269号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来公知技術の問題点を解決して、少量の配合で極性の大きな硬化性樹脂や有機溶剤など或いは更に触媒を使用しても十分に安定した揺変性を付与することができ、結果として顧客のニーズに応じた多様な組成を組むことができ、また、特に耐候性や引張接着性が良好で、貯蔵安定性、作業性にも優れた揺変性硬化性組成物及びシーリング材組成物を提供することである。 10

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討した結果、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂を併用すると共に、無機系物質粒子表面に（炭化水素基などの）有機基結合ウレイレン基を導入した粒子を更に併用することにより、優れた耐候性と強力で安定した揺変性を発現させることを見出し、本発明に到達した。この安定した揺変性付与効果は、ウレイレン基（ウレア基、 $-NHCONH-$ ）の強力な水素結合とそれに結合している（炭化水素基などの）有機基との絡み合いにより安定した揺変性付与構造を形成することによりもたらされると推測される。 20

すなわち本発明は、次の（1）～（14）である。

【0008】

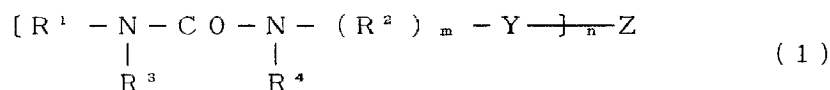
（1） イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）と、架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（B）と、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）とを含有すること、を特徴とする揺変性硬化性組成物。 30

【0009】

（2） 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）が、下記一般式（1）で表わされる無機系物質粒子である、前記（1）の揺変性硬化性組成物。

【0010】

【化6】



(式中、 $R^1$  は1価の有機基、 $R^2$  は2価の有機基、 $R^3$  は水素原子又は置換基、 $R^4$  は水素原子又は置換基、 $Z$ は無機系物質粒子、 $Y$ は無機系物質粒子 $Z$ と有機基 $R^2$ 又はウレイレン基とを連結する基、 $m$ は0又は1の整数、 $n$ は1以上の整数をそれぞれ示す。但し、 $R^3$ と $R^4$ は同時に置換基であることはなく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)或いは前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂(B)とは貯蔵中に反応しない基である。)

10

## 【0011】

(3) 前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂(B)が、ポリアクリル及び／又はメタクリル系ポリオールと、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物とを反応させて得られる樹脂である、前記(1)又は(2)の揺変性硬化性組成物。

20

## 【0012】

(4) 前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂(B)が、ポリアクリル及び／又はメタクリル系ポリオールと、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物と、有機モノイソシアネートとを反応させて得られる樹脂である、前記(1)又は(2)の揺変性硬化性組成物。

## 【0013】

(5) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子(C)が、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と、架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子との反応生成物である、前記(1)又は(2)の揺変性硬化性組成物。

30

## 【0014】

(6) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、有機モノイソシアネートとの反応生成物である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

## 【0015】

(7) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第1級及び／又は第2級アミノ基含有有機化合物と、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物との反応生成物である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

## 【0016】

(8) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、第1級及び／又は第2級アミノ基含有有機化合物とを、有機ポリイソシアネートを介して反応させた生成物である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

40

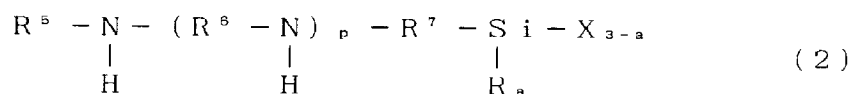
## 【0017】

(9) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、一般式(2)で表わされる第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、一般式(3)で表わされる有機モノイソシアネートとの反応生成物である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

## 【0018】

## 【化7】

50



(式中、 $R^5$  は水素原子、フェニル基、ベンジル基から選ばれる基、 $R^6$  は炭素数 2 ～ 6 の 2 価の脂肪族炭化水素基、 $R^7$  は炭素数 2 ～ 10 の 2 価の脂肪族炭化水素基、 $R$  は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基、 $X$  は 1 価の加水分解性基、 $a$  は 0、1 又は 2 の整数、 $p$  は 0 又は 1 の整数をそれぞれ示す。)

10

【0019】

【化8】



(式中、 $R^8$  は炭素数 4 ～ 24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基から選ばれる 1 価の基を示す。)

20

【0020】

(10) 前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレレン基及び架橋性シリル基含有化合物が、一般式(4)で表わされる第1級又は第2級アミノ基含有有機化合物と、一般式(5)で表わされる架橋性シリル基含有有機モノイソシアネート化合物との反応生成物である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

30

【0021】

【化9】



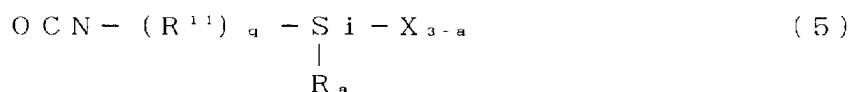
(式中、 $R^9$  は炭素数 2 ～ 24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第3級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基、 $R^{10}$  は水素原子、又は炭素数 2 ～ 24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第3級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基をそれぞれ示す。)

40

50

【0022】

【化10】



(式中、R<sup>11</sup>は炭素数2～6の2価の脂肪族炭化水素基、Rは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる1価の基、Xは1価の加水分解性基、aは0、1又は2の整数、qは0又は1の整数をそれぞれ示す。)

10

【0023】

(11) 前記架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子が二酸化ケイ素粒子である、前記(5)の揺変性硬化性組成物。

【0024】

(12) 添加剤を更に含有する、前記(1)～(11)のいずれかの揺変性硬化性組成物。

20

【0025】

(13) 前記添加剤が、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤、保存安定性改良剤、着色剤及びつや消し剤からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、前記(12)の揺変性硬化性組成物。

【0026】

(14) イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)と、架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂(B)と、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子(C)とを含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

【0027】

【発明の実施の形態】

30

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明における硬化成分としてのイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)は、イソシアネート基が湿気(水分)と反応し、尿素結合を形成して架橋、硬化するものであり、有機ポリイソシアネートと、高分子ポリオールと、場合により更に鎖延長剤とを、活性水素(基)に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるものが好適である。

【0028】

有機ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル等の脂肪族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テ

40

50

トラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等の有機ジイソシアネートが好ましい。また、これら有機ジイソシアネートのアダクト変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、ウレトニイミン変性体、ウレトジオン変性体、カルボジイミド変性体等のいわゆる変性イソシアネートも使用できる。更に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、クルードトルエンポリイソシアネート等のような、いわゆるポリメリック体といわれるポリイソシアネートも使用できる。

これらの有機ポリイソシアネートは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

これらのうち、耐候性が良好な点で、脂肪族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましく、更に芳香脂肪族ジイソシアネートが好ましく、キシリレンジイソシアネートが最も好ましい。

10

#### 【0029】

高分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリル及び／又はメタクリル（以下、「アクリル及び／又はメタクリル」を（メタ）アクリルという。）ポリオール、動植物系ポリオール、これらのコポリオール等、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの高分子ポリオールのうち、作業性、接着性、耐水性、耐候性などが優れている点から、ポリエーテルポリオールが好ましい。

#### 【0030】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、酸エステル、又は酸無水物等の1種以上と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド或いはプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の低分子アルコール類、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン等の低分子アミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の低分子アミノアルコール類の1種以上との脱水縮合反応で得られる、ポリエステルポリオール又はポリエステルアミドポリオールが挙げられる。

20

また例えば、低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類を開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル（ラクトン）モノマーの開環重合で得られるラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられる。

30

#### 【0031】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子アルコール類とホスゲンとの脱塩酸反応、或いは前記低分子アルコール類とジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等とのエステル交換反応で得られるものが挙げられる。

40

#### 【0032】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を開環重合させたポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、これらを共重合したポリエーテルポリオール、更に、前述のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを開始剤としたポリエステルエーテルポリオールが挙げられる。また、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの変性用として、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのモノアルコール類

50

を開始剤として、前記プロピレンオキサイドなどのエポキシドを開環重合させたポリオキシアルキレンモノオールなども使用できる。

これらのうち、特にポリオキシプロピレンポリオールが好ましい。

### 【0033】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基含有ポリブタジエン、水素添加した水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有ポリイソプレン、水素添加した水酸基含有ポリイソプレン、水酸基含有塩素化ポリプロピレン、水酸基含有塩素化ポリエチレンが挙げられる。

### 【0034】

ポリ(メタ)アクリルポリオールとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基を含有した(メタ)アクリル酸エステル系化合物のモノマーと、これら以外のエチレン性不飽和化合物の1種以上とを、ラジカル重合開始剤の存在下又は不存在下に、そして溶剤の存在下又は不存在下にバッチ式重合又は連続重合等の公知のラジカル重合の方法により反応させて得られるものの他に、後述の架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂の製造に使用されるポリ(メタ)アクリル系ポリオールが挙げられる。

### 【0035】

動植物系ポリオールとしては、例えば、ヒマシ油系ジオールが挙げられる。

### 【0036】

また、アルコール性水酸基を有するものであれば、例えば、ダイマー酸系ジオール、水素添加ダイマー酸系ジオールの他に、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール等の樹脂類も高分子ポリオールとして使用できる。

### 【0037】

これらの高分子ポリオールの数平均分子量は500～30,000、特に1,000～20,000が好ましい。

### 【0038】

鎖延長剤としては、前記のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類のうち分子量500未満のもの等、又はこれらの2種以上の混合物が好適に例示される。

### 【0039】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)の合成には、オクテン酸亜鉛などの、亜鉛、錫、鉛、ジルコニウム、ビスマス、コバルト、マンガン、鉄などの金属とオクテン酸、ナフテン酸などの有機酸との金属塩、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、錫系キレート化合物であるEXCESTAR C-501(旭硝子社製)、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛などの金属キレート化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の有機アミンやその塩等の公知のウレタン化触媒を用いることができる。これらのうちジブチル錫ジラウレートが好ましい。

また、更に公知の有機溶媒を用いることもできる。

### 【0040】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)は、一括仕込み反応法、多段階仕込み反応法のいずれでも合成できるが、プレポリマーの分子中にイソシアネート基を残す必要がある。有機ポリイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオール、場合により更に鎖延長剤の活性水素(基)とのイソシアネート基/活性水素(基)の当量比は、1.1～5.0/1.0が好ましく、更に1.3～2.0/1.0が好ましい。このようにして得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのイソシアネート基

含有量は0.1～15.0質量%が好ましく、特に0.3～10.0質量%が好ましく、最も好ましくは0.4～5.0質量%である。イソシアネート基含有量が0.1質量%未満の場合は、分子量が大きくなりすぎて粘度が増大し作業性が低下する。また、樹脂中の架橋点が少ないため、十分な接着性が得られない。イソシアネート基含有量が15.0質量%を超える場合は、樹脂の分子量が小さすぎて、ゴム弾性が悪化する。

#### 【0041】

本発明における硬化成分としての架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)は、架橋性シリル基が湿気(水分)と反応し、加水分解してシラノール基を生成し、次いでシラノール基同士が脱水縮合することにより架橋、硬化するものであり、その配合により硬化後の耐候性を著しく向上させる効果を発揮するものである。架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)は、例えば特開昭59-122541号公報などに開示されている従来公知の方法により得ることができるが、好適には例えば、ポリ(メタ)アクリル系ポリオールと、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物と、場合により更に有機モノイソシアネートとを、逐次或いは同時に反応させて得ることができる。

更に具体的には、ポリ(メタ)アクリル系ポリオールと架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物とを、イソシアネート基/水酸基の当量比が0.5以上、更には1以上、特に1.0～1.5/1.0となる範囲で反応させて、好適に製造することができる。また、まず、ポリ(メタ)アクリル系ポリオールと架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物とを、分子中に架橋性シリル基が0.1個以上、好ましくは0.3～3個存在するように、イソシアネート基に対し水酸基過剰の条件で、イソシアネート基/水酸基の当量比が0.1～0.99/1.0、更には0.2～0.9/1.0となる範囲で反応させて、架橋性シリル基及び水酸基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂を合成し、次いで、この架橋性シリル基及び水酸基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂と有機モノイソシアネートとを、合計のイソシアネート基/水酸基の当量比が1以上、更には1.0～1.5/1.0となる範囲で反応させて、好適に製造することができる。

これらの反応の際には、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)の合成において挙げた公知のウレタン化触媒を用いることができる。これらのうちジブチル錫ジラウレートが好ましい。

また、更に公知の有機溶媒を用いることもできる。

#### 【0042】

ポリ(メタ)アクリル系ポリオールは、水酸基含有(メタ)アクリル系単量体を少なくとも含有するエチレン性不飽和化合物を重合開始剤の存在下又は不存在下に、そして溶剤の存在下又は不存在下において、バッチ式又は連続重合等の公知のラジカル重合の方法により、好ましくは150～350℃、更に好ましくは210～250℃で高温連続重合反応して得られるものが、反応生成物の分子量分布が狭く低粘度になるため好適である。ポリ(メタ)アクリル系ポリオールは水酸基含有(メタ)アクリル系単量体を単独で重合して得られるものであってもよく、更に、これとこれ以外のエチレン性不飽和化合物とを共重合して得られるものであってもよい。これらのうち、ポリ(メタ)アクリル系ポリオールの水酸基の含有量を調節することが容易で、硬化樹脂の物性を選択しやすい点から、水酸基含有(メタ)アクリル系単量体とこれ以外のエチレン性不飽和化合物を共重合して得られるものが好ましい。この共重合の際、水酸基含有(メタ)アクリル系単量体を、ポリ(メタ)アクリル系ポリオール1分子当たり平均水酸基官能数が0.5～10個含有するように使用するのが好ましく、更に1.2～3個、特に1.5～2個含有するように使用するのが好ましい。平均水酸基官能数が10個を超えると、硬化後の物性が硬くなり過ぎてゴム状弾性がなくなる。このうち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の数平均分子量が1,000～30,000、更に1,000～15,000、Tgが0℃以下、更に-70～-20℃、特に-70～-30℃、25℃における粘度が100,000 mPa・s以下、特に50,000 mPa・s以下のポリ(メタ)アクリル系ポリオールが好ましい。数平均分子量30,000、Tg 0℃、25℃における粘度100,000 mPa・sをそれぞれ超えると、硬化性組成物の

作業性が悪くなる。

【0043】

水酸基含有（メタ）アクリル系単量体としては、架橋性シリル基含有イソシアネート化合物及び有機モノイソシアネートのイソシアネート基との反応性の良さ、及び得られる架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂の粘度の低さから、アルコール性水酸基含有（メタ）アクリル系単量体が好ましく、具体的には例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、グリセリンモノアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリアクリレート類、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリメタクリレート類、シクロヘキセンオキシドとアクリル酸との付加物等のエポキシドとアクリル酸との付加物、シクロヘキセンオキシドとメタクリル酸との付加物等のエポキシドとメタクリル酸との付加物が挙げられる。

その他のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、エトキシ化フェノールアクリレート、エトキシ化パラクミルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、イソボルニルアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、アクリル酸ダイマー、ポリエステルポリアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ステアシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペ



ンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが挙げられる。これらのうち、エチレン性不飽和化合物としては、耐候性と共に硬化後の特性などの点から、アクリル酸エステル系化合物のモノマー、メタクリル酸エステル系化合物のモノマー等の（メタ）アクリル系化合物が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルが更に好ましい。

これらはいずれも単独で或いは 2 種以上を混合して使用できる。

#### 【0044】

架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物は、分子内に 1 個以上のイソシアネート基と 1 個以上の架橋性シリル基を少なくとも含有すればよいが、反応の制御のしやすさ、硬化後のゴム弾性が良好な点から、分子内に 1 個のイソシアネート基と 1 個の架橋性シリル基を含有する化合物が好ましい。架橋性シリル基は加水分解性のシリル基であって、製造しやすく架橋しやすい次の一般式（6）で示されるものが好ましい。

#### 【0045】

#### 【化 11】



（式中、R は炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基であり、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。X で示される 1 価の加水分解性基としてはハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。X が複数の場合には、X は同じ基であっても異なった基であってもよい。このうち X はアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基が最も好ましい。a は 0、1 又は 2 の整数であり、0 又は 1 が最も好ましい。）

#### 【0046】

架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物としては、具体的には例えば、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルイソプロポキシシランなどの架橋性シリル基含有脂肪族モノイソシアネート化合物、イソシアネートトリメトキシシラン、ジイソシアネートジメトキシシランなどが挙げられ、これらは単独で或いは 2 種以上混合して使用できる。これらのうち、得られる樹脂（B）の硬化速度が高い点で、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランが好ましい。

#### 【0047】

有機モノイソシアネートは、物性調整のため架橋性シリル基の官能基数を調節する目的及び耐水性を向上させる目的で使用するものであり、分子内にイソシアネート基を 1 個含有すればよいが、架橋性シリル基は含有していない。すなわち、有機モノイソシアネートのイソシアネート基以外の有機基は湿気などの水分硬化性の官能基を含有していない、好ましくは疎水性の有機基である。具体的には、n-ブチルモノイソシアネート、n-ヘキシルモノイソシアネート、n-オクタデシルモノイソシアネート、n-ヘキサデシルモノイソシアネート、オクタデシルモノイソシアネートなどの脂肪族モノイソシアネート、フェニルモノイソシアネート、p-イソプロピルフェニルモノイソシアネートなどの芳香族モノイソシアネート、ベンジルモノイソシアネートなどの芳香脂肪族モノイソシアネート、シクロヘキシルモノイソシアネートなどの脂環式モノイソシアネート、n-クロロエチルモノイソシアネートなどのハロゲン置換脂肪族モノイソシアネート、p-クロロフェニル

モノイソシアネート、3, 5-ジクロロフェニルモノイソシアネート、p-フルオロフェニルモノイソシアネート、2, 4-ジフルオロフェニルモノイソシアネートなどのハロゲン置換芳香族モノイソシアネート、p-クロロベンジルモノイソシアネートなどのハロゲン置換芳香脂肪族モノイソシアネート、4-クロロシクロヘキシルモノイソシアネートなどのハロゲン置換脂環式モノイソシアネートなどが挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用できる。これらのうち、耐水性を向上させる点で、脂肪族モノイソシアネートが好ましく、オクタデシルモノイソシアネートが最も好ましい。

#### 【0048】

本発明の揺変性硬化性組成物において、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）／架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）の配合割合は、10重量部／90重量部～99重量部／1重量部、更に20重量部／80重量部～95重量部／5重量部、特に50重量部／50重量部～90重量部／10重量部であることが好ましい。

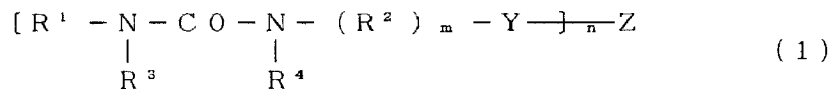
#### 【0049】

次に、本発明における置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）について説明する。

下記一般式（1）で表わされる置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）は、少量の使用で本発明の硬化性組成物及びシーリング材組成物に強力に安定した揺変性を付与するものである。

#### 【0050】

#### 【化12】



（式中、 $R^1$  は1価の有機基、 $R^2$  は2価の有機基、 $R^3$  は水素原子又は置換基、 $R^4$  は水素原子又は置換基、Zは無機系物質粒子、Yは無機系物質粒子Zと有機基 $R^2$  又はウレイレン基とを連結する基、mは0又は1の整数、nは1以上の整数をそれぞれ示す。但し、 $R^3$  と $R^4$  は同時に置換基であることはなく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  はそれぞれ前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）或いは前記架橋性シリル基含有ポリアクリル及び／又はメタクリル系樹脂（B）とは貯蔵中に反応しない基である。）

ここにおいて、前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基とは、（1）式においてYとZを除いた部分を意味する。すなわち、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基を連結基Yにより、無機系物質粒子の表面Zに結合し導入したものである。

この安定した揺変性付与効果は、ウレイレン基（ウレア基、 $-NHCONH-$ ）の強力な水素結合とそれに結合している（炭化水素基などの）有機基の絡み合いにより安定した揺変性付与構造を形成することによりもたらされるものと推測される。

このウレイレン基は置換基を有していてもよいが、ウレイレン基がさらに置換基を有する場合は2個の水素原子が同時に置換されることはない。これは少なくとも1個の水素原子が存在しないと水素結合を形成することができないためである。

さらに、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基のウレイレン基を除いた部分はウレタンプレポリマー（A）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）と貯蔵中に反応しない基である必要がある。なぜならば、この置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基がイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）と貯蔵中に反応しない基である必要がある。

リル系樹脂（Ｂ）と反応すると、貯蔵中に置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）により形成された揺変性付与構造が破壊されてしまうとともに増粘してしまうためである。

具体的には、（１）式中の有機基  $R^1$  としては、ウレタンプレポリマー（Ａ）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）と反応しない基であれば何でもよく、例えば、炭素数 2 ～ 40 の 1 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基などの炭化水素基が挙げられ、鎖中に酸素原子、第 3 級窒素原子などの異種原子或いはウレイレン基又はウレタン基を有していてもよい。さらに、有機基  $R^1$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン、ハロゲンで置換されたアルキル基又はアリール基又はアラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などで置換されていてもよい。これらのうち、安定した揺変性付与効果の点から、ウレイレン基を有していてもよい炭素数 4 ～ 40 の 1 価の炭化水素基が好ましく、更に製造のし易さの点から炭素数 4 ～ 24 の 1 価の脂肪族炭化水素基が好ましい。

10

（１）式中の有機基  $R^2$  としては、ウレタンプレポリマー（Ａ）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）と反応しない基であれば何でもよく、例えば炭素数 2 ～ 16 の 2 価の脂肪族炭化水素基が挙げられ、鎖中に酸素原子、第 3 級窒素原子などの異種原子を有していてもよい。さらに、有機基  $R^2$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン、ハロゲンで置換されたアルキル基又はアリール基又はアラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などで置換されていてもよい。また、有機基  $R^2$  は使用する原料によって存在する場合と存在しない場合があるが、安定した揺変性付与効果の点から存在したほうが好ましい。

20

（１）式中の有機基  $R^3$  又は  $R^4$  としては、ウレタンプレポリマー（Ａ）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）と反応しない基であれば何でもよく、例えば、炭素数 2 ～ 30 の 1 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ウレイレン基含有脂肪族炭化水素基、或いはウレイレン基とビュレット結合した炭素数 4 ～ 24 の 1 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、加水分解性シリル基含有脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

（１）式中の連結基  $Y$  は無機系物質粒子  $Z$  と有機基  $R^2$  又はウレイレン基とを結合する基であり、 $-SiO-$ 、 $-SiO-$  などが挙げられるが（無機系物質粒子  $Z$  と連結したものは、 $-SiO-Z$ 、 $-SiO-Z$  と表わされる）、製造のし易さと揺変性付与効果の大きさの点から  $-SiO-$ （シロキサン結合）が好ましい。

30

なお、無機系物質粒子に安定した揺変性付与能力を与えるために、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基は、この連結基  $Y$  により無機系物質粒子の表面  $Z$  に 1 個以上結合されていればよい。

なお、（１）式において、連結基  $Y$  は無機系物質粒子  $Z$  と 1 本の手で連結されているように模式的に示しているが、シロキサン結合を例として説明すると、 $-SiO-$ 、 $-Si(O-)_2$ 、 $-Si(O-)_3$  の 1 ～ 3 本の連結可能な手を有しているが、そのうちの少なくとも 1 本の手で無機系物質粒子  $Z$  と連結されていればよいことを示している。

40

#### 【0051】

この置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）は、具体的には、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と、架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子とを反応させ、シロキサン結合（ $-SiO-$ ）を形成させた反応生成物である。

更に具体的には、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物は、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と、有機モノイソシアネートとの反応生成物であるか、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基含有有機化合物と、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物との反応生成物であるか、或いは、第 1 級及び／又は第 2 級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と

50

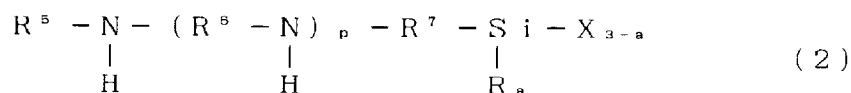
、第1級及び／又は第2級アミノ基含有有機化合物とを、有機ポリイソシアネートを介して反応させた生成物であることが好ましい。また、第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物と有機モノアルコールとを、有機ポリイソシアネートを介して反応させた生成物、或いは、架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物と有機モノイソシアネートとを、有機ポリアミンを介して反応させた生成物なども挙げられる。

第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物は、分子内に第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を少なくとも含有すればよく、架橋性シリル基は1個以上含有していればよいが、ウレタンプレポリマー（A）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）と反応する他の官能基は含有していない。具体的には、下記一般式（2）で表わされる第1級及び／又は第2級アミノ基と架橋性シリル基を含有する有機化合物が好ましい。

10

【0052】

【化13】



20

（式中、 $R^5$  は水素原子、フェニル基、ベンジル基から選ばれる基、 $R^6$  は炭素数2～6の2価の脂肪族炭化水素基、 $R^7$  は炭素数2～10の2価の脂肪族炭化水素基、 $R$  は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる1価の基、 $X$  は1価の加水分解性基、 $a$  は0、1又は2の整数、 $p$  は0又は1の整数をそれぞれ示す。）

【0053】

具体的には例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-(2\text{-アミノエチル})-3\text{-アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N-(2\text{-アミノエチル})-3\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N\text{-フェニル}-3\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用できる。これらのうち、安定した揺変性付与効果の点から、 $N-(2\text{-アミノエチル})-3\text{-アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ が好ましい。

30

【0054】

有機モノイソシアネートは、分子内にイソシアネート基を1個含有すればよいが、架橋性シリル基を含有せず、更にウレタンプレポリマー（A）、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）と反応する他の官能基も含有していない。具体的には、下記一般式（3）で表わされる有機モノイソシアネートが好ましい。

40

【0055】

【化14】



(式中、 $R^8$  は炭素数 4～24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基から選ばれる 1 価の基を示す。)

10

具体的には例えば、前述の架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)製造の際に使用される有機モノイソシアネートが挙げられるが、それらのうち安定した揺変性付与効果の点から、脂肪族モノイソシアネートが好ましく、オクタデシルモノイソシアネートが最も好ましい。

#### 【0056】

第1級及び／又は第2級アミノ基含有有機化合物としては、有機モノアミンや有機ポリアミンが挙げられ、分子内に架橋性シリル基を含有せず、更にウレタンプレポリマー(A)、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)と反応するアミノ基以外の官能基を含有していない。

具体的には、次の一般式(4)で表わされる第1級又は第2級アミノ基含有有機化合物が好ましい。

20

#### 【0057】

#### 【化15】



(式中、 $R^9$  は炭素数 2～24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換芳香脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第3級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基、 $R^{10}$  は水素原子、又は炭素数 2～24 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、酸素原子含有脂肪族炭化水素基、第3級窒素原子含有脂肪族炭化水素基から選ばれる 1 価の基をそれぞれ示す。)

30

40

#### 【0058】

具体的に例えば、第1級アミンとしては、モノアミンとして、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、オクタデシルアミン等の脂肪族モノアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン、ベンジルアミン等の芳香脂肪族モノアミン、アニリン等の芳香族モノアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン等の酸素原子含有脂肪族アミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロ

50

ビルアミン等の第3級窒素原子含有脂肪族アミンを挙げることができ、ジアミンとして、  
 エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジ  
 アミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、トリメチルヘキサ  
 メチレンジアミン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジ  
 アミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 13-  
 ジアミノトリデカン、1, 14-ジアミノテトラデカン、1, 15-ジアミノペンタデ  
 カン、1, 16-ジアミノヘキサデカン、1, 17-ジアミノヘプタデカン、1, 18-  
 ジアミノオクタデカン、1, 19-ジアミノノナデカン、1, 20-ジアミノエイコサン  
 、1, 21-ジアミノヘンティコサン、1, 22-ジアミノドコサン、1, 23-ジアミ  
 ノトリコサン、1, 24-ジアミノテトラコサン等の脂肪族ジアミン、イソホロンジアミ  
 ン、ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環式ジアミン、キシレンジアミン等の芳香脂  
 肪族ジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-  
 3, 3'-ジエチルジフェニルメタン等の芳香族ジアミン、ポリオキシエチレンジアミン  
 、ポリオキシプロピレンジアミン等のポリエーテルジアミンなどを挙げることができ、トリ  
 アミンとして、トリ(メチルアミノ)ヘキサン等の脂肪族トリアミンを挙げることがで  
 ける。第2級アミンとしては、モノアミンとして、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、  
 ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルア  
 ミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、メチルラウリルアミンなどの脂肪族モノ  
 アミン、ジフェニルアミン等の芳香族モノアミン、ジアミンとして、N, N'-ジラウリ  
 ルプロピルジアミン、N, N'-ジステアリルブチルジアミン、N-ブチル-N'-ラウ  
 リルエチルジアミン、N-ブチル-N'-ラウリルプロピルジアミン、N-ラウリル-N'  
 -ステアリルブチルジアミンなどの脂肪族ジアミンを挙げることができる。その他のア  
 ミンとしては、N-ラウリルプロピレンジアミン、N-ステアリルプロピレンジアミンを  
 挙げることができる。第1級アミノ基と第2級アミノ基を有するポリアミンとしては、ジ  
 エチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メチルアミノプロピルアミン等の脂肪族  
 アミンなどを挙げることができる。また、前記第1級及び/又は第2級アミノ基含有有機  
 化合物としては、炭化水素基の一部の水素原子が塩素などのハロゲン原子と置換したもの  
 も含まれる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用することができる。  
 更に、安定した揺変性付与効果の大きさから、他の官能基を有しない脂肪族第1級アミン  
 が好ましく、特に他の官能基を有しない脂肪族第1級モノアミンが好ましい。

10

20

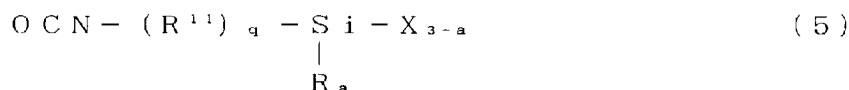
30

#### 【0059】

架橋性シリル基含有有機イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基と架橋性シリル基を含有していればよく、イソシアネート基は1個、架橋性シリル基は1個以上含有していればよいが、ウレタンプレポリマー(A)、特にウレタンプレポリマー中のイソシアネート基或いは架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)と反応する他の官能基は含有していない。具体的には、下記一般式(5)で表わされる架橋性シリル基含有有機モノイソシアネート化合物が好ましく使用される。

#### 【0060】

#### 【化16】



40

(式中、R<sup>11</sup>は炭素数2～6の2価の脂肪族炭化水素基、Rは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基から選ばれる1価の基、Xは1価の加水分解性基、aは0、1又は2の整数、qは0又は1の整数をそれぞれ示す。)

50

## 【0061】

具体的に例えば、前述の架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）の製造の際に使用される架橋性シリル基含有脂肪族モノイソシアネート化合物やイソシアネートトリメトキシシランが挙げられるが、それらのうち安定した揺変性付与効果の点から、架橋性シリル基含有脂肪族モノイソシアネート化合物が好ましく、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

## 【0062】

有機ポリイソシアネートとしては、前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）製造の際に使用されるものが挙げられるが、これらのうち、脂環式ポリイソシアネートが好ましく、イソホロンジイソシアネートが最も好ましい。

10

## 【0063】

有機モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-オクタノール、*n*-ラウリルアルコール、セチルアルコール、ミリスルアルコール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコールが挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用できる。

## 【0064】

なお、前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物の各合成反応において、イソシアネート基／活性水素（基）の反応当量比は0.1／1～10／1、更に0.5／1～2／1、特に0.5／1～1.2／1の範囲が好ましい。イソシアネート基／活性水素（基）の反応当量比が0.1／1を下まわると揺変性付与効果が小さくなり過ぎ、10／1を超えると未反応のイソシアネート基が多く残り、発泡などの悪影響が出て来る。

20

## 【0065】

本発明における架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子は、粒子表面に、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物の架橋性シリル基に対して反応可能な官能基を有しているものであればどのようなものでもよい。このような架橋性シリル基と反応可能な官能基としては具体的には例えば、 $Mg-OH$ 、 $Ca-OH$ 、 $Ti-OH$ 、 $Fe-OH$ 、 $Al-OH$ 、 $Si-OH$ 等の各種金属原子に結合した水酸基が挙げられる。また、前記架橋性シリル基反応性官能基を無機系物質の粒子表面に有しているならば、単一の無機系物質粒子が前記反応性官能基を有しているものであってもよく（例えば二酸化ケイ素粒子）、他の無機系物質粒子が前記反応性官能基を有している無機物質により被覆或いは混合等により複合化されているものでもよく（例えば、炭酸カルシウム粒子の表面を二酸化ケイ素粒子でコーティングしたもの）、また他の無機系物質粒子に不純物として前記反応性官能基を有している無機物質が含有されているものであってもよい（例えば、炭酸カルシウム粒子中に不純物として二酸化ケイ素を含有したもの）。

30

なお、ここにおいて、例えば二酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）等の化学式では水酸基がないものでも、粒子表面が水分により反応を受け、水酸基を含有しているものであればよい。また、金属粒子については、粒子表面が酸化され、次いで水分により反応を受け、使用の際には粒子表面に水酸基を含有しているものであればよい。

40

また、前記無機系物質粒子には、炭素（カーボンブラック等）或いは（メタ）アクリル系重合体粒子、サランマイクロバルーン等の有機系物質粒子を、前記無機物質で被覆処理等加工したものも含まれる。

前記架橋性シリル基と反応可能な官能基を有している無機系物質粒子としては、石灰石、珪藻土、カオリンクレーなどの天然鉱物を微粉砕したものでもよいし、また沈降炭酸カルシウム、乾式法シリカ粒子等の合成品であってもよく、具体的に例えば、チタン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属粒子、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化ケイ素（シリカ）、含水ケイ酸等の金属酸化物粒

50

子、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物粒子、重質炭酸カルシウムや沈降炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム又はコロイド状炭酸カルシウム）等の炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩粒子、ウォラストナイト等のケイ酸カルシウム、含水ケイ酸カルシウム、カオリンクレー等のケイ酸アルミニウム、天然マイカ等のケイ酸アルミニウム－カリウム、含水ケイ酸アルミニウム、タルク等のケイ酸マグネシウム等の金属ケイ酸塩粒子、ジルコニア等のセラミックス粒子、カリガラス等の各種ガラス粒子が挙げられ、これらは単独で或いは2種以上混合して使用できる。

更に、二酸化ケイ素（シリカ）としては、石英、ケイ砂、珪藻土等を粉砕した天然シリカ、また、沈降法シリカ等の湿式法シリカ、フュームドシリカ等の乾式法シリカ等の合成シリカ等が挙げられる。 10

また、前記無機系物質粒子の形状はどんなものであってもよく、具体的には、フュームドシリカ等の球状、セピオライト、ウォラストナイト等の繊維状或いは針状、マイカやタルク等のフレーク状（板状）、雲母等の鱗片状、シリカゲル等の多孔質状、シリカバルーン等のバルーン状、珪藻土等の管状など種々の形状が挙げられ、用途に応じて使い分けることができる。

本発明において、前記無機系物質粒子の平均（一次）粒子径（直径又は長径）は、1, 000, 000 nm（1, 000  $\mu$ m）以下、更には1～100, 000 nm（100  $\mu$ m）、特に1～10, 000 nm（10  $\mu$ m）が好ましく、また更に、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物を粒子表面で反応させた無機系物質粒子が揺変性付与効果が大きい点で、前記無機系物質粒子の平均（一次）粒子径は1～1, 000 nmのコロイド状と呼ばれるものが好ましく、更に1～100 nmが好ましく、特に5～50 nmが好ましい。またBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）は、0.1以上、更には20～500が好ましく、特に40～500が好ましい。 20

本発明においては、前記のうち、金属酸化物粒子、金属水酸化物粒子、金属炭酸塩粒子、金属ケイ酸塩粒子が好ましく、更に二酸化ケイ素粒子が好ましく、特に置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物を反応させたとき、揺変性付与効果が大きいことより、コロイド状の親水性シリカが最も好ましい。

また、前記無機系物質粒子は結晶水を持っていてもよいし、また持っていなくてもよいが、組成物が一液湿気硬化型の場合は、貯蔵安定性を向上させるためには結晶水を持っていない方が好ましい。 30

#### 【0066】

本発明の揺変性硬化性組成物において、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）と架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）の合計100重量部に対して、0.1～300重量部、更に1～100重量部、特に5～30重量部配合するのが好ましい。配合量が0.1重量部を下まわると揺変性付与効果が小さくなり過ぎ、300重量部を超えると作業性が悪くなる。

#### 【0067】

本発明において、揺変性硬化性組成物を製造する方法としては、前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子とを、触媒及び／又は有機分散媒の存在下又は不存在下、5～200℃の温度で、0.1～100時間、好ましくは30～80℃の温度で、0.5～5時間加熱し反応させて、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）をあらかじめ合成し、次いで得られた置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（C）（有機分散媒を使用したときは、有機分散媒混合体のままか、或いは口過又は有機分散媒を揮発などして分離したもの）を、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）と架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）に添加、混合して揺変性硬化性組成物を得る方法が挙げられる。触媒と有機分散媒は必要に応じて使用すればよいが、触媒は反応温度を低下でき、反応時間も短縮できる点 40 50



で、有機分散媒は反応を均一にできる点で使用するのが好ましい。なお、必要に応じて後述のその他の添加剤を混合する。

揺変性硬化性組成物を製造する他の方法としては、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）及び／又は架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）、好ましくはイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）の存在下、かつ、触媒及び／又は有機分散媒の存在下又は不存在下、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子とを5～100℃の温度で0.1～100時間、好ましくは30～80℃の温度で0.5～10時間加熱し反応させて、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）を合成すると同時に揺変性硬化性組成物を得る方法が挙げられる。イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）及び／又は架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）は場合により後から更に追加してもよいが、架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）は、該樹脂（Ｂ）中の架橋性シリル基と架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子との反応を防止するために、後から追加した方が好ましい。触媒と有機分散媒は必要に応じて使用すればよいが、触媒は反応温度を低下でき、反応時間も短縮できるため使用するのが好ましい。なお、必要に応じて後述のその他の添加剤を混合する。

後者のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）及び／又は架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）の存在下、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物と架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子とを反応させ、場合により後からイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）及び／又は架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）を更に追加する製造方法の方が、製造し易く低コストである点から特に好ましい。

なお、前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基含有無機系物質粒子（Ｃ）は、トリメチルクロロシランやヘキサメチルシラザンなどで親水性シリカなどの表面を処理した疎水性シリカなどにおいて、置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物を、残っている少量のSi-OH基に、或いは少量の水の存在下に加水分解と同時に反応させることにより合成することもできる。

前記の必要に応じて使用する触媒としては、前述のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（Ａ）や架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（Ｂ）の合成に使用される触媒と同じものが挙げられ、それらのうち反応速度が高く、毒性及び揮発性の比較的低い液体である点から有機錫化合物や金属キレート化合物が好ましく、更に錫キレート化合物が好ましく、ジブチル錫ジアセチルアセトナートが最も好ましい。

前記の必要に応じて使用する触媒は、架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子100重量部に対して、0～10重量部、特に0.05～5重量部配合するのが好ましい。前記の必要に応じて使用する有機分散媒としては、後述の添加剤として例示した有機溶剤又は可塑剤で各成分と反応しないものであればどのようなものでも使用できる。

前記の必要に応じて使用する有機分散媒は、架橋性シリル基反応性官能基含有無機系物質粒子100重量部に対して、0～3,000重量部、特に50～2,000重量部配合するのが好ましい。

#### 【0068】

更に、本発明の揺変性硬化性組成物における添加剤について説明する。

本発明における添加剤としては、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤（その部分加水分解縮合物を含む）、保存安定性改良剤（脱水剤）、着色剤、つや消し剤などが挙げられる。

#### 【0069】

可塑剤は、組成物の粘度を下げて作業性を改善するために使用され、耐候安定剤は、硬化樹脂の酸化や光劣化、熱劣化を防止して、耐候性だけでなく耐熱性を更に向上させるために使用されるものである。耐候安定剤としては具体的には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光硬化性化合物を挙げることができる。

## 【0070】

可塑剤としては、具体的には、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類、塩素化パラフィン、前記のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成に使用されるポリエーテルポリオールをエーテル化又はエステル化などした水酸基を含有しないポリオキシアルキレン類、中でもシュークロースなどの糖類多価アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオールをエーテル化又はエステル化などした水酸基を含有しない糖類系ポリオキシアルキレン類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレンのオリゴマー類、活性水素基を含有しないポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、水素添加ポリブテンなどのオリゴマー類などのイソシアネート基や架橋性シリル基と反応しない可塑剤が挙げられる。

10

可塑剤は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)と架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)の合計100重量部に対して、0~200重量部、特に10~50重量部配合するのが好ましい。

## 【0071】

酸化防止剤としてはヒンダードアミン系やヒンダードフェノール系の酸化防止剤が挙げられ、ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジル)エステル、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)「[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル」ブチルマロネート、ポリ「{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}」が挙げられる。また、旭電化工業社製、商品名アデカスタブLA-63P、LA-68LDなどの高分子量のヒンダードアミン系酸化防止剤も挙げられる。

20

30

## 【0072】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトール-テトラキス「3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート」、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス「3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオアミド」が挙げられる。

## 【0073】

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤が挙げられる。

40

## 【0074】

光硬化性化合物としては、アクリロイル基やメタクリロイル基などの光によって反応硬化する基を分子内に1個以上含有する化合物が挙げられ、具体的には例えば、イソシアネート基含有ウレタン樹脂に水酸基含有アクリレート化合物や水酸基含有メタクリレート化合物を反応させたウレタンアクリレートやウレタンメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートやトリメチロールプロパントリメタクリレートなどのエステルアクリ

50

レートやエステルメタクリレート、ポリエチレンアジペートポリオールのアクリレートやメタクリレートなどのポリエステルアクリレートやポリエステルメタクリレート、ポリエーテルポリオールのアクリレートやメタクリレートなどのポリエーテルアクリレートやポリエーテルメタクリレート、或いはポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂が挙げられ、分子量10,000以下、更に分子量5,000以下の単量体、オリゴマーが好ましく、特にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を1分子当たり平均して2個以上含有するものが好ましい。

#### 【0075】

耐候安定剤は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）と架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）の合計100重量部に対して、0.01～30重量部、特に0.1～10重量部配合するのが好ましい。 10

#### 【0076】

架橋触媒は、本発明の揺変性硬化組成物の硬化を促進する触媒であり、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）の合成の際に使用することのできるウレタン化触媒と同じものが挙げられる。このうち、反応速度が高く、毒性及び揮発性の比較的低い液体である点から、金属キレート化合物が好ましく、更に錫キレート化合物が好ましく、ジブチル錫ジアセチルアセトナートが最も好ましい。

架橋触媒は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（A）と架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂（B）の合計100重量部に対して、0.001～10重量部、特に0.005～5重量部配合するのが好ましい。 20

#### 【0077】

充填剤、カップリング剤（その部分加水分解縮合物を含む）、保存安定性改良剤（脱水剤）、着色剤は、接着性向上、補強、着色などのために、本発明の揺変性硬化性組成物に配合して使用することができる。

#### 【0078】

充填剤としては、マイカ、カオリン、ゼオライト、グラファイト、珪藻土、白土、クレー、タルク、スレート粉、無水ケイ酸、石英微粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、沈降性シリカなどの合成シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの無機粉末状充填剤、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状充填剤、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、セラミックバルーンなどの無機系バルーン状充填剤などの無機系充填剤、或いはこれらの表面を脂肪酸などの有機物で処理した充填剤、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ粉、木綿チップ、ゴム粉末、熱可塑性或いは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレンなどの粉末や中空体、サラシマイクロバルーンなどの有機系バルーン状充填剤などの有機系充填剤などの他、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの難燃性付与充填剤なども挙げられ、粒径0.01～1,000  $\mu\text{m}$ のものが好ましい。 30

#### 【0079】

カップリング剤としては、前記の置換基を有していてもよい有機基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物以外の、シラン系、アルミニウム系、ジルコアルミネート系などの各種カップリング剤及び／又はその部分加水分解縮合物が挙げられる。 40

シラン系カップリング剤としては、具体的には、メチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルト 50

リメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基を含有する分子量500以下、好ましくは400以下の低分子化合物及び／又はこれらシラン系カップリング剤の1種又は2種以上の部分加水分解縮合物で分子量200～3,000の化合物が挙げられる。

【0080】

保存安定性改良剤としては、組成物中に存在する水分と反応する、ビニルトリメトキシシランなどの低分子の架橋性シリル基含有化合物、酸化カルシウム、p-トルエンスルホンイソシアネートなどが挙げられる。

【0081】

着色剤としては、酸化チタンや酸化鉄などの無機系顔料、銅フタロシアニンなどの有機系顔料、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0082】

つや消し剤は、本発明の揺変性硬化性組成物を例えばシーリング材として使用したときに、硬化後の表面光沢度を低下させ、表面を艶消しし、シーリングの日地を日立たせず、外壁材の特徴的美観を損なわなくし、また、硬化後の表面粘着をなくし、埃などの付着による汚染を防止することができる。つや消し剤としては、例えば、パラフィンワックスやステアリン酸アミドなどの高級脂肪族化合物、桐油や亜麻仁油などの乾性油に代表される空気中の酸素と反応する化合物、前記充填剤として例示したもので、粒径が100～1,000  $\mu\text{m}$ と大きなもの、水と反応して第1級及び／又は第2級アミンを生成する化合物などが挙げられる。

水と反応して第1級及び／又は第2級アミンを生成する化合物としては、具体的には、ステアリルアミンやジステアリルアミンなどの融点が35℃以上の第1級及び／又は第2級アミン化合物と、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン化合物或いはイソブチルアルデヒドなどのアルデヒド化合物などのカルボニル化合物とを脱水反応して得られる化合物が好適に挙げられる。

【0083】

充填剤、カップリング剤、保存安定性改良剤、着色剤及びつや消し剤の合計の配合量は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(A)と架橋性シリル基含有ポリ(メタ)アクリル系樹脂(B)の合計100重量部に対して0～500重量部、特に10～300重量部であることが好ましい。

【0084】

本発明の揺変性硬化性組成物において、前記各添加剤成分はそれぞれ1種類又は2種以上を混合して使用することができる。

【0085】

本発明の揺変性硬化性組成物において、必要に応じて、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、n-ヘキサンなどの脂肪族系溶剤、シクロヘキサンなどの脂環式系溶剤、トルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤など従来公知の有機溶剤でイソシアネート基や架橋性シリル基に反応しないものであればどのようなものでも使用することができる。これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。その種類と使用量は硬化性組成物の用途に応じて適宜決定すれば良い。

なお、本発明において、他の揺変剤は使用しなくてもよいが、揺変性付与の補助として使用することもできる。このような揺変剤としては、例えば、コロイダルシリカ、石綿粉などの無機揺変剤、有機ペントナイト、脂肪酸アミドなどの有機揺変剤などが挙げられる。

【0086】

なお、本発明の揺変性硬化性組成物は作業性の点から1液湿気硬化型として使用するのが好ましいが、本発明の揺変性硬化性組成物を主剤とし、水などの硬化剤を混合して硬化させる2液硬化型としても使用できる。

【0087】

## 【実施例】

以下、本発明について実施例等により更に詳細に説明する。

ここにおいて、揺変性硬化性組成物の例としてシーリング材組成物を示したが、これに限定されるものではない。

## 【0088】

〔イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成〕

合成例 1

攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた加温反応容器に、窒素気流下に、ポリオキシプロピレンジオール（旭硝子社製エクセノールー3021、数平均分子量3,200）340g（OH当量：0.213）とポリオキシプロピレントリオール（三井化学社製MN-4000、数平均分子量4,000）100g（OH当量：0.075）とトルエン90gを仕込み、攪拌しながらキシリレンジイソシアネート（武田薬品工業社製XD I、分子量188）40.6g（NCO当量：0.432）（R値（NCO当量／OH当量）＝1.5）とジブチル錫ジラウレート0.05gを加えたのち、70～80℃で4時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値（1.06質量％）以下となった時点で反応を終了し、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーA-1を製造した。このイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーA-1の滴定による実測イソシアネート基含有量1.00質量％、粘度25,000mPa・s／25℃、常温で透明の液体であった。

## 【0089】

〔架橋性シリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂の合成〕

合成例 2

合成例1と同様な加温反応容器に、ポリ（メタ）アクリル系ポリオール（東亜合成社製UH-2000、数平均分子量4,900、重量平均分子量13,000、水酸基価20.5mg KOH／g、平均水酸基数1.8個）を800g（OH当量：0.29）仕込み、攪拌しながら3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製Y-5187、分子量205.4）30g（NCO当量：0.146）（R値（NCO当量／OH当量）＝0.5）とジブチル錫ジラウレート0.08gを加えたのち、加温して70～80℃で2時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認して常温まで冷却した。次いでこの中に、オクタデシルモノイソシアネート（保土谷化学工業社製ミリオネートO、分子量295）43.1g（NCO当量：0.146）（R値（合計のNCO当量／OH当量）＝1.0）を加えたのち、加温して70～80℃で3時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認して、常温まで冷却して反応を終了させた。

得られたトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂B-1は、粘度15,000mPa・s／25℃の常温で透明の液体であった。

## 【0090】

合成例 3

合成例1と同様な加温反応容器に、ポリ（メタ）アクリル系ポリオール（東亜合成社製UH-2000、数平均分子量4,900、重量平均分子量13,000、水酸基価20.5mg KOH／g、平均水酸基数1.8個）を800g（OH当量：0.29）仕込み、攪拌しながら3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製Y-5187、分子量205.4）60.1g（NCO当量：0.29）（R値（NCO当量／OH当量）＝1.0）とジブチル錫ジラウレート0.08gを加えたのち、加温して70～80℃で5時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認して常温まで冷却した。

得られたトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂B-2は、粘度15,500mPa・s／25℃の常温で透明の液体であった。

## 【0091】

〔炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物の合成〕

合成例 4

合成例 1 と同様な加温反応容器に、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（チッソ社製 S-310）を 103.2 g 仕込み、攪拌しながらオクタデシルモノイソシアネート（保土谷化学工業社製ミリオネート O）295.0 g（R 値（NCO 当量／アミノ基当量）= 1.0、R' 値（NCO 当量／活性水素基当量）= 0.67）を滴下ロートにより 65℃以下に冷却しながら加えたのち、加温して 65℃で 30 分間攪拌を行い、FTIR によりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却して反応を終了させた。

得られた反応生成物は、常温で固体であった。これを S-1 と称する。

【0092】

10

合成例 5

合成例 1 と同様な加温反応容器に、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製 Y-5187）を 205.4 g 仕込み、攪拌しながら n-ブチルアミン 73.1 g（R 値（NCO 当量／アミノ基当量）= 1.0、R' 値（NCO 当量／活性水素基当量）= 0.5）を滴下ロートにより 65℃以下に冷却しながら加えたのち、加温して 40℃で 30 分間攪拌を行い、FTIR によりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却して反応を終了させた。

得られた反応生成物は、常温で透明の液体であった。これを S-2 と称する。

【0093】

合成例 6

20

合成例 1 と同様な加温反応容器に、イソホロンジイソシアネート（デグサヒュルスジャパン社製 IPDI）を 222.3 g 仕込み、攪拌しながら 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（チッソ社製 S-360）179.3 g と n-ブチルアミン 73.1 g（R 値（NCO 当量／合計アミノ基当量）= 1.0、R' 値（NCO 当量／合計活性水素基当量）= 0.5）を滴下ロートにより 80℃以下に冷却しながら順次加えたのち、加温して 40℃で 30 分間攪拌を行い、FTIR によりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却して反応を終了させた。

得られた反応生成物は、常温で固体であった。これを S-3 と称する。

【0094】

実施例 1

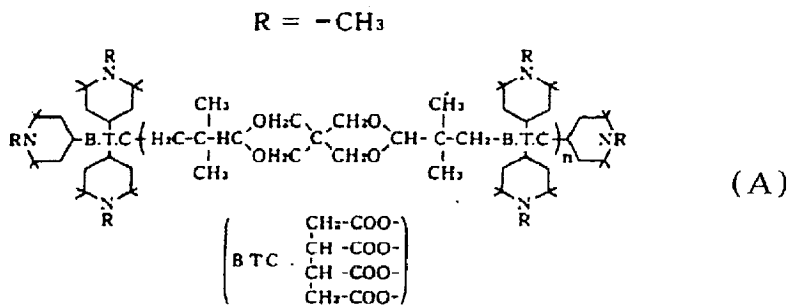
30

温度計、加熱、冷却装置及び窒素シール管付き混練容器に、窒素気流下に、合成例 1 で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー A-1 600 g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤：ペンタエリスリトールテトラキス「3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガノックス 1010）5 g、ヒンダードアミン系酸化防止剤：下記化学式（A）で示される化合物（旭電化工業社製アデカスタブ LA-63P）3 g、炭酸カルシウム（白石カルシウム社製ホワイトン B）300 g、p-トルエンスルホンルイソシアネート 3 g 及び親水性コロイド状シリカ（日本アエロジル社製 AEROSIL 200、BET 比表面積 200 m<sup>2</sup>/g、平均一次粒子径 12 nm）67.6 g を仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合した。次いで、合成例 4 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-1 25.5 g 及びジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成社製ネオスタン U-220）1.5 g を仕込み、60℃で 2 時間攪拌、混合した後、常温まで冷却し、次いで合成例 2 で得たトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂 B-1 300 g を仕込み、均一になるまで混合した後、減圧脱泡して、シーリング材組成物を調製した。

40

【0095】

【化 17】



10

【0096】

実施例 2

実施例 1 において、合成例 2 で得たトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂 B-1 を 300 g 使用する代わりに、合成例 3 で得たトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂 B-2 を 300 g 使用し、かつ、合成例 4 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-1 を 25.5 g 使用する代わりに、合成例 5 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-2 を 8 g 使用した以外は同様にして、シーリング材を調製した。

【0097】

実施例 3

実施例 1 において、合成例 4 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-1 を 25.5 g 使用する代わりに、合成例 6 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-3 を 28.8 g 使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

20

【0098】

比較例 1

実施例 1 において、合成例 1 で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー A-1 を 900 g 使用し、合成例 2 で得たトリメトキシシリル基含有ポリ（メタ）アクリル系樹脂 B-1 を使用せず、合成例 4 で得た炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物 S-1 を使用する代わりに、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン（チッソ社製 S520）を 6.4 g 使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

30

【099】

比較例 2

比較例 1 において、ジブチル錫ジアセチルアセトナートを使用しない以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0100】

〔性能試験〕

前記実施例 1～3 と比較例 1、2 で調製したシーリング材組成物を用いて、以下の試験を行った。

40

(1) スランプ

JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.1 スランプ試験」に準拠して、スランプ（縦）を測定した（測定温度 23℃）。

(2) タックフリー試験

JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.19 タックフリー試験」に準拠して、タックフリー時間を測定した。

(3) 耐候性

シーリング材組成物をシート状にし、23℃、50%相対湿度で14日間養生硬化させて、厚み5mmのシートを作製し、JIS K6266:1996に準じてサンシャインウエザオメーターを用いて、照射500時間後、照射1000時間後、照射2000時間後

50

、照射 3 0 0 0 時間後、照射 5 0 0 0 時間後の試験片表面の状態を目視により観察した。試験片表面にヘアクラックがないか又は少ないものを○、試験片表面にヘアクラックが多数あるものを×と評価した。

#### (4) 引張接着性

J I S A 1 4 3 9 : 1 9 9 7 「建築用シーリング材の試験方法」の「4. 2 1 引張接着性試験」に準拠し、養生後の試験体に付いて引張り試験した。

なお、試験体は、スレートをプライマー (O P 2 5 3 1、オート化学工業社製) で処理し、シーリング材組成物を打設、養生して作製した。

伸びは、引張試験において、E m a x が 3 0 0 % 以上のものを○、3 0 0 % 未満のものを×と評価した。

これらの結果とシーリング材組成物の組成をまとめて表 1 に示す。

【0 1 0 1】

【表 1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
原料組成 (g)					
イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー A-1	600	600	600	900	900
トリメトキシシリル基含有ポリ (メタ) アクリル系樹脂					
B-1	300		300		
B-2		300			
ヒンダードフェノール系酸化防止剤	5	5	5	5	5
ヒンダードアミン系酸化防止剤	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム	300	300	300	300	300
p-トルエンスルホニルイソシアネート	3	3	3	3	3
親水性コロイド状シリカ	67.6	67.6	67.6	67.6	67.6
炭化水素基結合ウレイレン基及び架橋性シリル基含有化合物					
S-1	25.5				
S-2		8			
S-3			28.8		
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランジブチル錫ジアセチルアセトナート	1.5	1.5	1.5	6.4 1.5	6.4
スランプ (mm)	0	0	0	10	5
タックフリー (時間)	5	5	5	5	10
耐候性 (厚み 5 mm)					
5 0 0 0 時間後	○	○	○	○	○
1 0 0 0 時間後	○	○	○	○	○
2 0 0 0 時間後	○	○	○	×	×
3 0 0 0 時間後	○	○	○	×	×
5 0 0 0 時間後	○	○	○	×	×
引張接着性 (養生後)					
M50 (N/cm <sup>2</sup> )	11	22	10	25	24
Tmax (N/cm <sup>2</sup> )	50	70	48	154	145
E max (%)	470	400	450	660	690
伸び	○	○	○	○	○

【0 1 0 2】

#### 【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の揺変性硬化性組成物は、少量の配合で極性の大きな硬化性樹脂 (プレポリマー) や有機溶剤など或いは更に触媒を使用しても十分に安定した揺変性を付与することができ、結果として顧客のニーズに応じた多様な組成を組むことができ、ま



た、特に耐候性や引張接着性が良好で、貯蔵安定性、作業性に優れているため、最近の建築物、土木、自動車などの超長寿命化、高性能化に十分適応することができる。従って、本発明の揺変性硬化性組成物は、建築用、土木用、自動車用などの接着剤、塗料、防水材、シーリング材、特に建築物外壁目地用、土木目地用、自動車目地用などの超長寿命化、高性能のシーリング材に適している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
	C O 9 K 3/10	R
	C O 9 K 3/10	Z

F ターム(参考) 4II017 AA03 AA27 AA39 AB01 AB06 AB15 AC05 AC19 AD03 AE03  
 AE05  
 4J002 BG02X CK02W CK03W CK04W CK05W FB086 GH01 GJ01 GJ02